Process for treating cellulosic fibres, as well as fibrous cement products and compositions for their production.

250 750 0000000		A 10 CO 10 CO 27 N C
Publication number	: EP0331666 (A1)	Also published as
Publication date:	1989-09-06	TD EP0331666 (B1)
Inventor(s):	MIKO HANS-JÜRGEN DIPL-ING; KIRCHMAYR KARL DIPL- ING; HUTTNER GERHARD DIPL-ING; WATZKA BRUNO +	国 HU212125 (B)
Applicant(s):	ETERNIT WERKE HATSCHEK L [AT]; REDCO SA [BE]; ETERNIT FINANCIERE [FR] +	ES2026298 (T3)
Classification:		E ATUBUSE (II)
- international:	C04B18/28; C04B18/04; (IPC1-7): C04B18/28	more >>
- European:	C04B18/28	
Application number	: EP19890890005 19890110	Cited documents
Priority number(s):	AT19880000384 18880218	AT364304B (B) US3311483 (A) GB2170234 (A)
	of the Care William Co.	EP0015538 (A1)
Carrier	All Andrews and the second	☐ GB269845 (A)
		r., 1773
Abstract of EP 0331	666 (A1)	
suspension with fine the cellulosic fibres latter in the suspens	ed for the treatment of cellulosic fibres, in particular cellulose por sly dispersed, preferably condensed silica, which is above all of are suspended in an alkaline solution, silica is added and, after sion, is fixed on and, if appropriate, in the fibres by addition of a mixtures for the manufacture thereof produced from cellulose fil	aracterised in that distribution of the polyelectrolyte; fibre

way are also proposed.

Data supplied from the espacenet database — Worldwide



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- 2 Anmeidenummer: 89890005.5
- (2) Anmeldetag: 10.01.89

(6) int. Ci.4: C 04 B 18/28

- ③ Priorität: 18.02.88 AT 384/88
- (3) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.09.89 Patentblatt 89/36
- Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE
- Anmelder: Eternit-Werke Ludwig Hatschek AG A-4840 Vöcklabruck (AT)
- 84 Benannte Vertragsstaaten: CH DE GR LI LU SE AT
- Anmelder: REDCO SA
 Kulermanstraat 1
 B-2920 Kapelle-op-den-Bos (BE)
- Benannte Vertragsstaaten: BE ES GB NL

- Anmelder: S.A. Financière Eternit 33. rue d'Artois
- F-75008 Paris (FR)

 Benannte Vertragsstaaten; FR IT
- Erfinder: Miko, Hans-Jürgen, Dipl-Ing, Kogl 7,

A-4210 Unterweitersdorf (AT).

Kirchmayr, Karl, Dipl.-Ing.

Am Pfarrerfeld 52

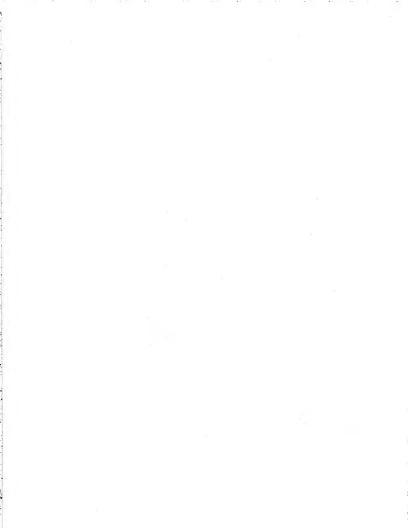
A-4840 Vöcklabruck (AT)

Hüttner, Gerhard, Dipi.-ing. Redi 16, A-4871 Zipf (AT)

Watzka, Bruno Maximilianstrasse 4 A-4840 Vöcklebruck (AT)

Vertreter: Collin, Hans, Dipl.-Ing. Dr. et al Patentanwälte Dipl.-ing. Dr. Hans Collin Dipl.-ing. Erwin Buresch Dipl.-ing. Armin Häupi Mariahilfer Strasse 50 A-1070 Wien (AT)

- (A) Verfahren zur Behandlung von Zeilulosefasern sowie Faserzementprodukte und Mischungen zu ihrer Herstellung.



Beschreibung

Verfahren zur Behandlung von Zellulosefasern sowie Faserzementprodukte und Mischungen zu ihrer Herstellung

Die Erlindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Zelluloselsern, inbesondere Zellstoft, in wässeriger Aufschlämmung mit feinteiliger, vorzugsweise kondensierter, (Beselsäure sowie unter Versundung derart vorbehandelter Fasern bergestelle Faserzementprodukte und Mischungen zu ihrer Harstellund.

Der Einsatz von feinteiliger (Reseleiture und auch kondensierter amorpher Kleeseläure, wie sie als staubförmiges Nebenprodukt bei verschledenen höttenmänischen Verärbran anfällt, bei der Hersteilung von Faserzementerzeugnissen ist bekannt benso bekannt ist der Einsatz von verschledenen Zeilulosefasern, unter anderem Zeilstoff, in Faserzemmentprodukten, wo unbehandelte Zeiluloseran zur Zementretention beim Maßersteilungsverfahrer solelen.

Es sind auch schon verschiedene Verfahren bekannt geworden, nach denen für den Einsatz In Faserzementprodukten vorrgesehner Zeillücesfasern zur Verbesserung ihrer Eigenschaften vorbanndelt werden. Unter anderem ist es bekannt, Zeilulosefasem dezu mit Hötzschutzmitten zur tränsen, durch Träfknung mit Klesseläureißsungen die Fasern zu verkleseln oder tertläre Phosphate auf den Fasern abzulagern.

in der GB-A 2 170 234 Ist ein Verfahren beschrieben, bei dem Fasermaterial und andere Verstärkungsmateriallen für Faserzementprodukte mit
amorpher Kondenslerter Kleselsäure behandelt werden. Diese Kieselsäure wird auch als Kleselsäurerauch bezeichnet und wird im englischen Sprachgebrauch mit CSS und im deutschen Sprachgebrauch mit KSS abgekürzt. Nach dem bekannten Verfahren
werden Fasern aus Glas, Kohenstoff oder Metail
sowie organische Fasern behandelt; Zeilulsoefsern
sind in der Druckschifft nicht erwähnt. Die Fasern
werden dazu bevorzugt in eine KSS-Aufschlämmung
eingebracht, als andere Möglichkeiten sind dies
Aufsprühen oder Aufwatzen der Aufschlämmung auf
das Fasermiterfeid enannt.

Mit dem Ziel des besseren Eindringens der KSS-Partikel nid Fraserwäschendrüme - die GB-A. 2 170 234 bezieht sich sechlich praktisch nur auf disafsaerprodukte wie Rovings- enthält die KSS-Aufschlämmung vorteilnär tew 0,5 bie atwa 40 Masse-96 eines Disprejlermittels in Form von Annadelsbülichen Zementverfüssigern. Es wird angegeben, diß ein gutes Eindringen der KSS-Partikel nide Faserzwäschendrüme der Faserbündel erzielt wird und auch viele KSS-Partikel an der Strangoberfläche anhäften.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Zellulosefasern zeigt sloh jedoch, daß das Anhaften einer ausreichenden KSS-Menge an der Faseroberfläche nicht erreicht wird.

Üb erraschenderwelse wurde nunmehr gefunden, daß eine sehr gute Faserbedeckung, die bis zum vollständigen Überziehen der Fasern gehen kann, dann möglich ist, wenn die Zeilulosefasern aikallsch vorbehandelt werden, Das erfindungsgemäße Verfahren ist demgemäß vor allern dadurch gekennzeichnet, daß die Zelluicsefasern in einer alkalischen Lösung aufgeschlämmt, Kleselsäure zugegeben und nach deren Verteilung in der Aufschlämmung durch Zugabe eines Polyeiektrolyten an und gegebenenfalls in den Fasern filstert werden.

Es wird angenommen, daß eine Fixlerungsreakton an der Oberfläche und im Inneren der Zeilulossfansem eintritt. Es werden bereits gute Ergebnisse ohne Polyelektrolyzugabe erzielt, bevorzugt ist jedoch die Zugabe eines im alkalischen Milliau flockenden Polyelektrolyten, der an die Zeilulosefasern bindet und dabei KSS-Teilehen milliau

Bevorzugt wird eine alkeilleche Lösung eingesetzt, die einen pH-Wert im Bereich von 10 bis 13 aufweist. Dabel ist es besonders günstig, wenn in der alkalischen Lösung Kalzbumonen vorhanden sind, wobel der Gehalt am besten im Bereich von 800 bis 1200 mval liegt. Es wird angenommen, daß an den zellulosefasen nuch in der Lösung eine Kalzbumsilikatbildung auftritt, die ebenfalls zu einer besseren Bedeckung der Zellulosefasen führt.

Als flockender Polyelektrolyt wird vorzugswelse ein bekannter anninscher Polyelektrolyt eingeskert bet ein bekannter anninscher Polyelektrolyt eingeskert bet ein der Gruppe ernthaltend wasserbisiliche und in Wasser ermüglerbare Polymere eingesetzt, insbesondere mindestens eine Verbindung aus der Gruppe enthaltend Alginate, Polyacnylant, Polyacnylante, Polyacnylante, Polyyacnylante, Polyacnylante, Polyacnylan

Bevorzugt sind wasserlösliche, mindestens tellweise verselfte Polyacrylamide und Acrylatcopolymeremulsionen.

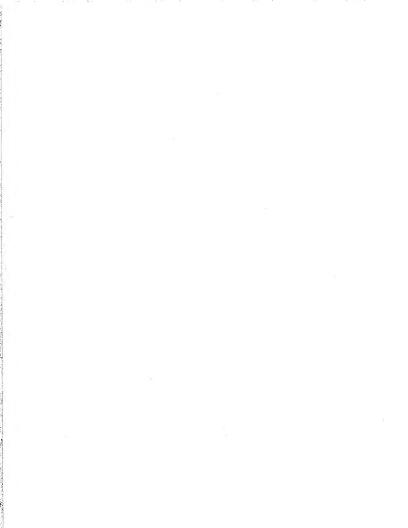
Derartige Polyelektrolyte sind zum Flocken von verdünnten Faser/Zementsuspensionen bereits bekannt.

Bei der erfindungsgemäßen Zellulosefaserbehandlung wird günstig der Feststoffgehalt in der Aufschlämmung auf 5 bls 30 g/l eingesteilt.

Als feinteillige Kleselsäure wird bevorzugt handelsübliche kondenslerte, amorphe Kleselsäure eingesetzt mit einem SiO2-Gehalt zwischen 70 und 90 % und einer spezifischen Oberfläche von 10 bis 25 m²/g; günstig in einem Massenverhältnis Kleselsäure; Zellulosefasen von 2:1 bis 3:1.

Die Zellulosefasern können - wie bekannt - von Hölzern oder Einjahrespflanzen stammen, z.B. von Flachs, Sisal oder Hanf.

Wird Zellstoff eingesetzt, so vorzugswelse Nieern-Sulfatzelstoff. Der Zellstoff wird vorteilheit vor und/oder während seiner Aufschlämmung in der aklalischen Lösung auf 16 bis 60°SR, vorzugswelse auf 25 bis 40°SR, aufgemahlen; d.h. man kann auch unfgemahlenen Stoff in die aklalische Lösung einbringen; bevorzugt wird jedoch der Zellstoff in der aklalischen Lösung aufgemahlen. Als aklachen Lösung wird günstig das in Faserzement-Naßaniagen anfallende sogenannte Maschinerwasser jengestatt, das etwa folgende ionenbeladung aufwelst: 2000 – 4000 mwal Na*



25

35

3000 - 8000 mval K+ 800 - 1200 mval Ca++

3000 - 8000 mval SO4-

Der Eindampfrückstand beträgt 2 bis 25 g/l. Überraschenderweise wurde gefunden, daß beim

erfindungsgemäßen Verfahren eine weitaus höhere Alkalistabilität der Zellulosefasern erzielt wird als bei Verwendung von Leitungswasser als Aufschlämm-Medlum.

Durch den Einsatz geelgneter Flockungs- oder Retentionsmittel kann auch eine Lumenbeladung der Zellulosefasern mit KSS erzielt werden.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist wie folgt:

- Aufmahlen des Zellstoffs in alkalischer Salzlösung (Mahlgrad 30 - 60°SR), Stoffkonzentration 1 - 3 %, - Suspendierung von KSS in alkalischer Salzlösung oder telineutralisiertem Abwasser, Feststoffgehalt
- 5 20 % - Zusatz der KSS-Suspension zur Suspension des gemahlenen Zellstoffs (Zusatzmenge 200 - 300 % KSS, bezogen auf trockenen Zellstoff),
- Intensives Rühren der Mischung (2 8 min),
- Zusatz von 0.005 0.1 % eines geelgneten, im alkalischen Bereich wirksamen Flockungs- oder Retentionsmittels.
- Intensives Rühren der Mischung (1 2 min). Die Ca++ -Beladung der alkalischen Salzlösung ist
- etwa 1000 mval.

Im folgenden Beispiel 1 wird der Einfluß der erfindungsgemäßen KSS-Beladung an Hand der Relßfestigkeit (Zero-Span-Test) von aus den behandelten Zellulosefasem gebildeten Papierblättern (Flächengewicht 60 g/m²) in einem Alterungsverfahren bestimmt, das aus aufeinanderfolgenden Prüfzyklen besteht. Jeder Prüfzyklus Ist wie folgt: Bildung einer Suspension aus vorher erfindungsgemäß behandelte Fasern in alkalischer Salzlösung, Lagerung der Suspension in verschlossenem Behälter bei 60°C (72 h), Flitration, Trocknung bel 60°C unter Frischluftzufuhr (24 h), Nach ledem Zvikus wird ein Papierblatt gebildet und auf Festigkeit geprüft.

Belspiel 1:

a) 511 g (atro) ungebielchten Sulfatzellstoffs wurden in 5 i Maschinenwasser (gesättigtes Fabrikationswasser aus der Faserzementoroduktion, pH 12,5) eingeweicht, nach 4 h mit weiteren 18 i Maschinenwasser versetzt und im Laborholländer auf einen Mahlgrad von 35°SR gemahlen.

Mit Hilfe eines Dissolvers wurde eine Suspension von 1000 g KSS in 4000 ml Maschinenwasser hergestellt. Zu 1 I Zellstoffsuspension wurden 220 g KSS-Suspension zugesetzt und dle Mischung 5 min lang mit dem Dissolver Intensiv gerührt. Dann wurden 5 ml einer 0.2 %-Lösung des Retentionsmittels Cartaretin 532 (Cartaretin 532 ist ein anionisches Polyacrylamid) zugesetzt und weitere 2 min Intensiv gerührt. Die so hergestellte Suspension wurde mit Maschinenwasser auf einen Zellstoffgehalt von 10 g/l verdünnt und dem oben angeführten Alterungstest unterworfen. Als Vergleichsprobe dient ein in Leitungswasser auf 35°SR aufgemahlener, unter Zusatz des gleichen Flokkungsmittels mit KSS behandelter Zellstoff.

Zugfestigkeltsindex ZFI (Nm/g) bel Zero-Span-Prüfung naß:

Prüfzyklen	erfindungsge- mäß	Verglelch
0	142	138
4	99	53
10	. 72	16

b) in aleicher Weise wie unter a) wurde Zellstoff aufgemahlen und mit KSS behandelt, nur wurde anstelle von Maschinenwasser ein tellweise neutrallslertes Abwasser der Kläranlage (pH-Wert 10,5. Gesamtsalzgehalt 2 g/l) für die Herstellung der Zellstoff- und der KSS-Suspension benutzt. Für den Alkalistabilitätstest wurde ebenfalls dieses Wasser herangezogen.

Zugfestigkeitsindex ZFI (Nm/g) bei Zero-Span-Prüfung naß:

Prüfzyklen	erfindungsge- måß	Vergleich
0	150	138
4	93	53
10	62	16

Man erkennt, daß die Zugfestigkeit der aus erfindungsgemäß in einer alkalischen Salzlösung mit KSS beladenen Zellulosefåsern gebildeten Paplerblätter. mithin die Alkalistabilität der Zellulosefasern, weltaus höher ist als beim Einsatz von Leitungswasser bel der Beladung. In den folgenden Belspielen 2 und 3 wird das erfindungsgemäße Verfahren und die Weiterverarbeitung der so behandelten Zellulosefasern zu Faserzementprodukten welter erläufert.

Beispiel 2:

a) 300 kg ungebielchter Sulfatzellstoff (atro) wurden mit Hilfe eines Pulpers in 9700 i Maschinenwasser (Überwasser vom Klärkreislauf der Plattenmaschine) suspendiert und mittels eines Twin-Flow-Refiners auf einen Mahlgrad von 35° SR aufgemahlen. Die Suspension des gemahlenen Zellstoffs (Stoffkonzentration 3 %) wurde mit 2500 kg einer Suspension von KSS im Maschinenwasser (1 Tell KSS auf 4 Telle Maschinenwasser) in einem intensivmischer 15 min lang gemischt. Dann wurden 120 I einer 1 %igen Lösung von Cartaretin 532 zudoslert und weltere 5 min Intensiv gemischt. Der so vorbehandelte Zellstoff gelangt dann in elne Vorratsbütte. b) 1767 kg behandelte Zellstoffsuspension

wurden in einem Turbomischer dosiert, 24 kg

R5



20

einer 25 Volgen Styrolarvlatdispersion und 800 I Maschinenwasser zugesetzt und nach 3 mln Mischzeit in einen langsam laufenden Mischer übergeführt, wo 110 kg Kalksteinmehl und 560 kg Portlandzement 276 zugesetzt wurden. Diese Mischung wurde 5 min gerührt und umgepumpt und gelangte dann in die Vorratsbütte der Plattenmaschine (Hatschek-Maschine). Dort wurde in bekannter Weise ein Viles gebildet und mittels einer Formetwalze ble zur gewünschten Dicke aufgewickelt. Das entstehende, zylinderförmige Stück wurde aufgeschnitten, eben ausgebreitet und in Platten gewünschter Dimension gestanzt. Diese wurden auf Blechen abgelegt, gestapelt und anschließend mit einem Druck von 300 bar 20 mln lang gepreßt.

Beispiel 3

 a) 300 kg ungebleichter Sulfatzellstoff wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 2a in Maschinenwasser aufbereitet und mit KSS und Flockungsmittel behandelt.

b) 1767 kg dieser Suspension wurden in einen Turbomischer doslert und mit 500 kg einer Aufschlämmung von 200 kg Polyäthylenfibriden und 80 kg PVA-Faser In 9720 I Maschlnenwasser versetzt und 3 min gerührt. Dann wurden 24 kg einer 25 Volgen Styrolacrylatdispersion und weltere 300 I Maschinenwasser zudoslert und die Mischung weitere 3 min gerührt. Dann wurde die Mischung in einen langsam laufenden Rührer übergeführt, wo 110 kg Kalksteinmehl und 560 kg Portlandzement 275 zugesetzt wurden. Nach 5 min Mischzelt unter Rühren und Umpumpen gelangte die Suspension In die Vorratsbütte der Plattenmaschine (Hatschek-Maschine). Dort wurden in der oben beschriebenen Weise Faserzementplatten hergestellt und anschließend in bekannter Weise zu Wellplatten verformt.

Die erfindungsgemäß mit KSS beladenen Zellulosefasem welsen eine große Oberläche und ein hohes Zementretentionsvermögen beim Einsatz im Naßverfahren zur Herstellung von Faserzementprodukten auf. Auf der anderen Seite ist hire Festigkeit und Beständigkeit in der Zementmatrix so gut, daß in erinfungsgemäß mit Gehalt an erinfungsgemäß mit KSS beladenen Zellutosefasem gekennzelchnet sind, der Einsatz von organischen eigentlichen Verstärkungsfasem neben den Zellutosefasem unterbleiben kann.

Selbstverständlich stehen derartige Zusätze aber Im Beileben des Fachmanns. Die erfindungsgemäßen Faserzementprodukte können weiterhin auch synthetische anorganische Fasern, Weiterhin zuch synthetische anorganische Fasern, den Mineralwolle, Glaefasern, Kohlenetofffasern der Stahlfasern enthethen. Als organische Vorstärkungsfasern sind z.B. Synthesefasern wie Polyestor, Polytynylaktohol. Polytithylen, Polypropylen, Polytynylnikthol.

nen: auch Fibride können eingesetzt werden. In den Ansatzmischungen zur Bildung der erfindungsgemäßen Faserzementprodukte können welterhin branchenübliche Zusätze und Zuschläge vorhanden sein, so z.B. Füllstoffe wie Gilmmer, Vermiculit, Kieselgur, Perlit, Blähton, Diatomit und gemahlener Quarz, kleselsäurehältiger Sand und Flugasche, Färbemittel, Mittel zum Wasserdichtmachen, Abbinde- und Härtungsbeschleuniger wie Kalziumchlorid und Aluminiumsulfat, Flockungsmittel und Dispergiermittel. Filtersubstanzen wie Wollastonit-Kristalle, organische und anorganische Plastifikatoren und Faserdispergiermittel, wie z.B. hydrophile anorganische kolloidale Telichen wie hydrophlie Kleselsäure mit einer spezifischen Oberfläche größer als 100 m²/g, sowie behan-

Stephens können sich die Prozentsätze in den Ansatzmischungen im billichen Rahmen bewegen. Est ist. 2b. bekannt, Ansatzmischungen zu verarbeiten, die -bezogen auf Trockensubstanz - 5 bis 30 % Fasem, 15 bis 50 % KSS, 20 bis 80 % Kalk und/oder Materiallen, die in Gegenwart von Wasser Kalk freisetzen (Lu. Portlandzement) sowie 0 bis 40 % Zusätze enthalten.

delte oder unbehandelte kolloidale Partikel-

Selbstverständlich kann der Gehalt der Ansatzmischungen zur Bildung der erfindungsgemäßen Faserzementprodukte an erfindungsgemäß KSS-beladenen Zellulosefasern auch unterhalb von 5 %, bezogen auf Trockensubstanz, llegen. Die erfindungsgemäßen Faserzementprodukte werden nach üblichen Verfahren gewonnen, insbesondere nach dem Naßverfahren grüne Formkörper gebildet, die dann - vorzugsweise nach Pressen und bei erhöhter Temperatur - aushärten gelassen werden. Hiezu ist auch eln Autoklavieren und eine Vorhärtung bekannt. wobel Autoklaventemperaturen zwischen 100 und 240°C, vorzugsweise von 130 bis 190°. üblich sind. Vorhärtungsschritte werden insbesondere bel Temperaturen zwischen 200 und 100°C und relativen Luftfeuchtigkeiten von 60 bis 100 % während 6 bis 24 h durchgeführt.

Patentansprüche

 Verfahren zur Behandlung von Zellulosefasern, Inabseondere Zallstöft, mitsstiger Aufschlämmung mit feinheiliger, vorzugsweise kondenslerter, Klessisture, dadurch gekenzelichnet, daß die Zeilulosefasern in einer alkalischen Lösung aufgeschlämmt, Klesselsiure zugegeben und nach deren Verteillung in der Aufschlämmung durch Zugabe eines Polyeiektroyten an und gegebenenfalls in den Fasem fixiert werden.

 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzelchnet, daß eine alkalische Lösung eingesetzt wird, die einen pH-Wert im Bereich von 10 bis 13 aufwelst.

Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,



10

25

30

35

50

55

60

dadurch gekennzeichnet, daß eine alkalische Lösung eingesetzt wird, die einen Gehalt von 800 bis 1200 mval Kalziumionen aufweist.

- Verfahren nach einem der Änsprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein anionischer Polyelektrolyt insbesondere in einer Menge von 0,005 bis 1 %, bezogen auf die Aufschlämmund, eingesetz wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyelektrolyt mindestens eine Verbindung aus den Gruppen wasserlösliche und in Wasser emulgierbare Polymere eingesetzt wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5. dadurch gekennzelchnet, daß als Polyeiektrolyt mindestens eine Verbindung aus den Gruppen Alginate, Polyacrylate, Polyacrylamide, Polyvinylalkohol, Polyaccharide und Polypeptide eingesetztwird.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzelchnet, daß als Polyelektrolyt wasserlösliche, mindestens teilwelse verseifte Polyacrylamide eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyelektrolyt Acrylatcopolymeremulsionen eingesetzt werden.
 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis
 dadurch gekennzelchnet, daß der Feststoffgehalt in der Aufschlämmung auf 5 bis 30 g/l

- eingestellt wird.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9. dadurch gekennzelchnet, daß Kleselsäure mit einem SiO₂-Gehalt zwischen 70 und 90 % eingesetzt wird.
- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß amorphe Kleselsäure milt einer spezifischen Oberfläche von 10 bis 25 m²/g eingesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß 200 bis 300 Masse-% amorphe Kleselsäure, bezogen auf Zellulosefa-
- sern, eingesetzt werden.

 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis
 12, dadurch gekennzeichnet, daß Zeilstoff eingesetzt wird, der vor und/oder während seiner
 Aufschlämmung in der alkalischen Lösung auf
 18 bis 60° SR, vorzugsweise auf 25 bis 40° SR.
- aufgemahlen wird.

 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis
 13. dadurch gekennzeichnet, daß Kiefern-Sulfatzeilstoff eingesetzt wird.
- Faserzementprodukte bzw. Mischungen zu ihrer Herstellung, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an nach einem der Ansprüche 1 bis 14 behandelten Zeilulosefasem aufweisen.



EP 89 89 0005

		GE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Doku der maßgeb	nents mit Angabe, soweit erforderlich, lichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	MAGNESIT-INDUSTRÌE	TEIRISCHE AG)	1	C 04 B 18/28
Α	* Ansprüche 1,3 *		2,12	
Υ	US-A-3 311 483 (G * Spalte 4, Zeilen	ARNIER)	1	
A	5parte +, zerren	11 22	5,6	12.
D,A	GB-A-2 170 234 (E * Zusammenfassung	LKEM)	1	
A	EP-A-0 015 538 (K * Ansprüche 1-3 *	UBOTA LTD)	4-7	
A	GB-A- 269 845 (A * Insgesamt *	RNESEN)	1	
			+	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
				C 04 B
Der vor	liegende Recherchenbaricht wur	de für alle Patentansprüche erstellt		
	Becharchssort Absorbiu/Matura der Recherche DEN HAAG 06-03-1989		THE	Printe DORIDOU E.

EPO FORM ISGS 03.82 (P0403)

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung dezselben Kategorie A: technologischer Hintergrund Q: nichtschriftlicher Offenbarung P: Zwischenliteratur

T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentjokument, das jedoch erst am oder nach dem Anneléckatum weröffentlicht worden ist D: in der Aumeidung angeführers Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

[&]amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument



Description of EP0331666 Print Copy Contact Us Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Method to the treatment of cellulose fibers as well as fibrated concrete products and mixtures to their production

The invention relates to a method to the treatment of cellulose fibers, in particular pulp, in aqueous slurry with more finely divided, preferably more condensed, silica as well as using such pretreated fibers of prepared fibrated concrete products and mixtures to their production.

The use of finely divided silics and also condensed amorphous silica, like it as powdery byproduct with various metallurgical methods results, with the production of products of fibrated concrete is known. Just as known is the use of various cellulose fibers, among other things pulp, in fibrated concrete products, where untreated cellulose fibers play the major role from filter fibers to the cement retention with the wet manufacturing process.

Already various methods known became, pretreated after which for the use in fibrated concrete products planned cellulose fibers become the improvement of their properties. Among other things it is known to soak cellulose fibers in addition with wood preservatives to deposit by soaking with silicic acid solutions the fibers to filtings or terilary phosphates on the fibers.

In the GB-A 2,170,234 a method described is, with the fibrous material and other reinforcing materials for fibrated concrete products with amorphous condensed sliica treated becomes. This silica will also as silical caid smoke referred and becomes in the English linguistic usage with CSF and in the German linguistic usage with KSS abbreviated. After the prior art method fibers become from glass, carbon or metal as well as organic fibers treated; Cellulose fibers are not in the document mentioned. The fibers become prefered into a KSS slurry introduced, as other possibilities are the Ausprühen or bonding of the slurry on the fibrous material mentioned.

With the object of the better penetration the KSS slurry contains favourably about 0.5 to approximately 40 mass % of a dispersing agent of the KSS particles into the fiber appars + the GRA 4.2,10,234 refers essentially practical only to glass fiber products an 8 Rovings - In the form of commercial cement condensors. It becomes indicated that a good penetration will adhere to the KSS particle into the fiber gaps of the fiber buildings achieved and also many KSS particles at the strand surface.

With the application of this method on cellulose fibers it shows up however that the adhesion of a sufficient KSS amount at the fiber surface does not become achieved.

Practice erraschenderweise now one found that a very good fiber coverage, which can go up to the complete covering of the fibers is possible if the cellulose fibers become alkaline pretreated.

The invention process is accordingly above all characterised in that the cellulose fibers in an alkaline solution mixed into a paste with, silica added and after their distribution in the slurry by addition polyelectrolytes on and if necessary in the fibers fixed becomes.

It becomes believed that an adjustment reaction at the surface and inside the cellulose fibers occurs. Already good results without Polyelektrolytzugabe achieved, prefered become are however the addition one in the alkaline environment flock-end to polyelectrolytes, for which to the cellulose fibers binds and KSS particle drags along.

Prefered one becomes an alkaline solution used, which exhibits a pH value within the range of 10 to 13.

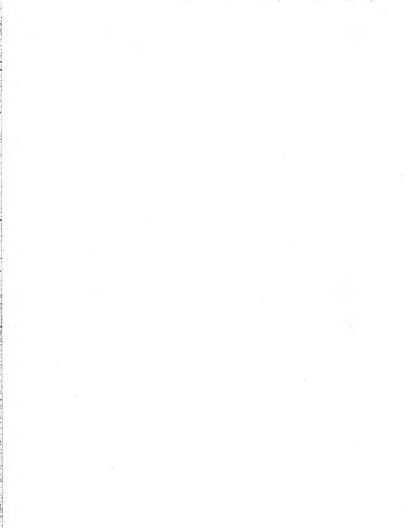
It is particularly favorable, if in the alkaline solution calcium ions are present, whereby that is appropriate for content best within the range of \$\to\$ P800 to 1200 mail. It becomes believed that at the cellulose fibers and in the solution a calcium silicate formation arises, which likewise leads to a better overage of the cellulose fibers.

As flake that polyelectrolyte becomes preferably a known anionic polyelectrolyte used. Favorable one becomes thereby at least a compound from the group of contained water-soluble and in waters emulsifiable polymers used, in particular at least a compound from the group of contained adjantase, polyacyribles, polyacyrible polyerible dischol, polyascharides and polypeptides.

Prefered ones are water-soluble, at least partly soaped polyacrylamides and acrylate copolymer emulsions.

Such polyelectrolytes are to flakes of diluted fiber/cement grouts already known.

During the cellulose fiber treatment according to invention becomes the favorable solid content in the slurry on 5 to 30 g/l adjusted.



As finely divided silica prefered commercial condensed, amorphous silica becomes used with a SiO2-Gehalt between 70 and 90% and a specific surface area of 10 to 25 m < 2> /g; favorable in a mass ratio silica: Cellulose fibers from 2:1 to 3:1.

The cellulose fibers can come - like known - from woods or a yearly plants, e.g. of flax, sisal or hemp.

If pulp becomes used, so preferably Kiefern Sulfatzellstoff. The pulp becomes favourably forwards and/or during its slurry in the alkaline solution on 18 to 60 DEG SR, preferably on 25 to 40 DEG SR, up-milled; i.e. one can bring also up-milled fabric into the alkaline solution; prefered becomes however the pulp in the alkaline solution up-milled. As alkaline solution the favorable so called machine water resulting in fibrated concrete wet plants becomes used, which exhibits the subsequent ion loading: 2000 - 4000 mval well< +>

3000 - 8000 mval K< +>

800 - 1200 mval approx. < +> < +>

3000 - 8000 mval SO4< ->< ->

The Eindampfrückstand amounts to 2 to 25 q/l.

Surprisingly it was found that becomes achieved with the invention process a by far higher alkali stability of the cellulose fibers as with use of tap water than mixing into a paste with medium.

By the use of suitable flocculation or retention means also a lumen loading of the cellulose fibers with KSS can become achieved.

One particularly preferable embodiment of the invention process is as follows:

- Oversize awis of the pulp in alkaline salt solution (freeness 30 60 DEG SR), material concentration 1 3%, - Suspending of KSS in alkaline salt solution or part-neutralized effluent, solid content 5 - 20%,
- Addition of the KSS suspension to the suspension of the milled pulp (auxillary quantity of 200 300% KSS, related to dry pulp),
- intensive stirring the mixture (2 8 min),
- Addition of 0.005 0.1% of a suitable flocculation or retention means effective in the alkaline range,
- intensive stirring the mixture (1 2 min).

The approx. < +> < +> - Loading of the alkaline salt solution is about 1000 mval.

In the following example 1 becomes the influence of the KSS loading according to invention on the basis the tensile strength (Zero chiptest) of paper sheets formed from the treated cellulose fibers (basis weight 60 g/m< 2>) in an aging procedure certain, which consists of successive test cycles. Each test cycle is as follows: Formation of a suspension from treated before according to invention fibers in alkaline salt solution, storage of the suspension in sealed container with 60 DEG C (72 h), filtration, drying process with 60 DEG C bottom admission of fresh air (24 h). After each Zylkus a paper sheet becomes formed and tested on strength.

Example 1:

a) 511 g (atro) of unbleached sulfate cellulose became in 5 l machine water (satisfied production water from fibrated concrete production, pH 12.5) soaked and in the laboratory dutchman on a freeness of 35 DEG SR milled offset after 4 h with other 18 l machine water. With the help of a Dissolvers a suspension of 1000 g KSS in 4000 became ml machine water prepared. 1 | pulp suspension 220 g KSS suspension added and the mixture 5 min became prolonged agitated intensive with the Dissolver. Then 5 became ml 0.2% - solution of the retention means Cartaretin 532 (Cartaretin 532 is an anionic polyacrylamide) added and other 2 min an intensive agitated. The so prepared suspension was subjected with machine water on a cellulose content by 10 q/l diluted and the aging test stated above. As comparative sample serves, a bottom addition of the same flocculant with KSS treated pulp, up-milled in tap water on 35 DEG SR. <tb>< TABLE> Columns=3

>

<tb>: Tensile strength index ZFI (Nm/g) with Zero chipexamination wet:

<tb> Head Col 1: Test cycles

<tb> Head Col 2: according to invention

<tb> Head Col 3: Comparison

<tb> <SEPTEMBER> 0< SEPTEMBER> 142< SEPTEMBER> 138

<tb>< September> 4< September> 99< September> 53

<tb>< September> 10< September> 72< September> 16

<tb>< /TABLE>

>

b) In same way as bottom A) pulp became up-milled and treated with KSS, only became in place of machine water a partially neutralized effluent of the purification plant (pH value 10.5, entire salt content 2 g/l) for the production the cellulose and of the KSS suspension used. For the alkali stability test this water was likewise consulted. <tb>< TABLE> Columns=3

▲ top <tb>

<tb>: Tensile strength index ZFI (Nm/q) with Zero chipexamination wet:

<tb> Head Col 1: Test cycles

<tb> Head Col 2: according to invention

<tb> Head Col 3: Comparison

<tb> <SEPTEMBER> 0< SEPTEMBER> 150< SEPTEMBER> 138

<tb>< September> 4< September> 93< September> 53

<tb>< September> 10< September> 62< September> 16 <tb>< /TABLE> One recognizes that the tensile strength is from according to invention cellulose fibers loaded in an alkaline salt solution with KSS formed paper sheets, therefore the alkali stability of the cellulose fibers, by far higher as with the use of tap water with the loading. In the subsequent examples 2 and 3 the invention process and the subsequent treatment of the so treated cellulose fibers become fibrated

concrete products other explained.



Example 2::

a) 300 kg unbleached sulfate cellulose (atro) became with the help of a pulper in 9700 I machine water (Überwasser of the clear cycle of the disk machine) suspended and by means of a twin flow refiner on a freeness of 35 DEG SR up-milled. The suspension of the milled pulp (material concentration 3%) became prolonged mixed with £300 kg of a suspension of KSS in the machine water (1 part KSS to 4 parts machine water) in a high-efficiency mixer 15 min. Then 120 I 1% igen solution of a mixed intensive of Cartaretin 532 metered and other 5 min. The so prefraeted pulp arrives then into a Vorrasbütte.

min. The so pretreated pulp arrives true into a vorreabuture.

1) 1767 kg of treated pulp suspension became in a Turhomischer metered, 24 kg 25% igen Styrelaylatdigersion and 8001 machine water of an added and after min mixing mer in a Turhomischer converted, where 110 kg limestone flor and 550 kg 70 translated the converted in the state of the state of

Example 3

- a) 300 kg unbleached sulfate cellulose became in same way as in example 2a in machine water conditioned and with KSS and flocculant treated.
- b) 1767 kg of this suspension became into a Turbomischer metered and with 500 kg of a slurry of 200 kg of Polyäthylenfibriden and 80 kg of PVA fiber in 97201 machine water offset and 3 min aglitated. Then 24 kg 25% igen styrene acrylate dispersion and other 300 I machine water metered and the mixture other 3 min aglitated. Then the mixture became converted into a slow current stirrer, where 110 kg limestone flour and 550 kg Portland cement became 275 added. After 5 min mixing time bottom aglitation and Unpumpen arrive the suspension into the Vorratsbütte of the disk machine (Hatschek machine). There fibrated concrete slabs became prepared and subsequent in known manner deformed to corrupate boxaris in the described above manner.
- Loaded according to invention the cellulose fibers with KSS exhibit a large surface area and an high cement retention ability with the use in the wet process to the production of fibrated concrete products. On the other side lits strength and resistance are in the cement matrix so good that in fibrated concrete products according to invention, which on are according to invention by content cellulose fibers characterized loaded with KSS the use of organic actual reinforcing fibers beside the cellulose fibers can be omitted.
- Of course such additions stand however in liking the person skilled in the art. The fibrated concrete products according to invention can contain further also synthetic incorpanic fibers, like mineral wool, glass fibers, carbon fibers or steet fibers. As organic reinforcing fibers e.g. are. Synthetic fibers such as polyester, polyvinyl, polyvinyl alcohol, PL, polypropylene, to call Polyacrylnitril and Polyacrylamidfasem; also fibrids can become used.
- In the beginning mixtures to the formation of the fibrated concrete products according to invention further branchentibilities additions and aggregates present can be, as e.g. fillers as mice, vermicultie, distomaceous earth, peritle, blowing clay/tone, platomit and milled quartz, filint-acidic sand and fly ash, coloring means, agent to the watertight making, tying and curing accelerator as calcium chloride and aluminium sulfate, flocuciant and dispersing agent, filter substances as Wollastonic crystals, organic and inorganic Plastificeron and filter dispersing agents, as e.g. hydrophilic inorganic colloidal particles like hydrophilic silica with a specific surface area of large as 100 m < 2 > /g, as well as treated or untreated colloidal portion cups.
- Likewise the percentages in the beginning mixtures in the conventional frame can move. It e.g. is. known to process beginning mixtures related to dry matter the 5 to 30% fibers, 15 to 50% KSS, 20 to 80% lime and/or materials, those in presence of water lime release
- (among other things Portland cement) as well as of 0 to 40% additions contain.

 Of course that can be appropriate for content of the beginning mixtures to the formation of the fibrated concrete products according to

invention at KSS loaded according to invention cellulose fibers also below 5%, related to dry matter.

The fibrated concrete products according to invention become after conventional methods recovered, in particular shaped bodies formed green after the wet process, which then - preferably after presses and a tincreased temperatures harden to be left. Heatu is also autoplanos and a Vohartung a known, whereby autoclave temperatures between 100 and 240 DEG C, preferably are conventional from 130 to 190 DEG. Vorhärtungsschritte become in particular with temperatures between 200 and 100 DEG C and relative humidities from 60 to 100% during 6 to 24 h performed.





Claims of EP0331666 Print Copy Contact Us. Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenett® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

- 1. Methods to the treatment by cellulose fibers, in particular pulp, in aqueous slurry with more finely divided, preferably more condensed, silica, characterised in that the cellulose fibers in an alkaline solution mixed into a paste with, silica added and after their distribution in the slurry by addition polyelectrolytes in the fibers fixed become on and if necessary.
- Process according to claim 1, characterised in that an alkaline solution used becomes, which exhibits a pH value within the range of 10 to 13.
- 13. Process according to claim 1 or 2, characterised in that an alkaline solution used becomes, which exhibits content of 800 to 1200 mval calcium ions.
- 4. Verfahren after one of the claims 1 to 3, characterised in that an anionic polyelectrolyte in an amount from 0,005 to 1%, related to the slurry, in law becomes in particular.
- Process according to one of claims 1 to 4, characterised in that as polyelectrolyte at least a compound from the groups of water-soluble and in waters emulsifiable polymers used becomes.
- Process according to claim 5, characterised in that as polyelectrolyte at least a compound from the groups of alginates, polyacrylates, polyacrylamides, polyvinyl alcohol, polysaccharides and polypeptides used becomes.
- 7. Process according to claim 6, characterised in that as polyelectrolyte water-soluble, at least partly soaped polyacrylamides used becomes.
- 8.Verfahren according to claim 6, characterised in that as polyelectrolyte acrylate copolymer emulsions used become.
- 9. Process according to one of claims 1 to 8, characterised in that the solid content in the slurry on 5 to 30 g/l adjusted becomes.
- 10. Process according to one of claims 1 to 9, characterised in that silica with a SiO2-Gehalt between 70 and 90% used becomes.
- 11. Process according to one of claims 1 to 10, characterised in that amorphous silica with a specific surface area of 10 to 25 m < 2 > /g used becomes.
- 12. Process according to claim 11, characterised in that 200 to 300 mass % amorphous silica, related to cellulose fibers, used becomes.
- 13. Process according to one of claims 1 to 12, characterised in that pulp used will, that forwards and/or during its slurry in the alkaline solution on 18 to 60 DEG SR, preferably on 25 to 40 DEG SR, up-milled becomes.
- 14. Process according to one of claims 1 to 13, characterised in that Kiefern Sulfatzellstoff used becomes.
- 15. Fibrated concrete products and/or. Mixtures to its production, characterised in that it content on after one of the claims 1 to 14 treated cellulose fibers exhibit.

